

УДК 621.315.592

# Электроннографическое исследование температурно-временных зависимостей кристаллизации нанотолщинных аморфных пленок $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , сублимированных в обычных условиях и в условиях воздействия внешнего электрического поля

© Г.Е. Дашдамирова

Институт физики Национальной академии наук,  
AZ1143 Баку, Азербайджан  
E-mail: Uli200909@rambler.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2022 г.  
В окончательной редакции 21 июля 2022 г.  
Принята к публикации 5 сентября 2022 г.

Методом электроннографического структурного анализа исследованы процессы кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученные в обычных условиях и в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью  $500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Построены изотермические кривые фазовых переходов и определены кинетические параметры фазовых превращений: установлены мерности роста кристаллов и значения активационных энергий. Показано, что при кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  скорости зародышеобразования и дальнейшего их роста следуют соотношениям Аррениуса.

**Ключевые слова:** электроннографический структурный анализ, тонкие пленки, изотермы кристаллизации, энергия активации.

DOI: 10.21883/FTP.2022.10.53953.9854

## 1. Введение

В работе [1] электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  обладает несколько неупорядоченной тиогаллатной структурой. Доменная структура, обусловленная различным расположением катионов внутри общей гранецентрированной кубической подрешетки теллура, согласуется с симметрией тиогаллатной структуры. В работе [2] на основе анализа данных комбинационного рассеяния света проведено сравнительное исследование колебательных мод кристаллических решеток соединений системы  $\text{Cu-In-Te}$ , включая и тройное соединение состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ . Установлено, что самые высокие фоновые частоты, наблюдаемые при  $237$  и  $270 \text{ см}^{-1}$ , связаны с комбинацией мод  $E$  и  $B_2$ . Согласно данным работы [3], энергия запрещенной зоны соединения  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , кристаллизующегося в структуру халькопирита, варьируется от  $1.10$  до  $1.02 \text{ эВ}$  в интервале температур  $10-300 \text{ К}$ . Установлено, что изменение  $E_g$  в зависимости от температуры обусловлено вкладом оптических фононов с энергией  $17 \text{ МэВ}$ .

Изучение температурно-временных зависимостей кинетики фазовых переходов (ФП) в нанотолщинных полупроводниковых аморфных носителях, наряду с изучением структуры, распределение примесей в кристаллических и аморфных пленках, установление сверхструктурных фаз, возникающих в результате деформаций кристаллических решеток, образования фаз вследствие реакций химических элементов и т.д. является важным направлением электроннографических исследований. Для

этих исследований характерными объектами являются наноразмерные тонкие полупроводниковые слои. В работе [4] синтезом двойных соединений псевдобинарных разрезов системы  $A^I C^{VI} - B_2^{III} C_{3n}^{VI}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) и химических элементов тройной системы  $\text{Cu-In-Te}$ , взятых в соотношениях  $\text{Cu:In:Te} = 1:5:8$  компоненты, которые перед загрузкой в двойные кварцевые ампулы подвергались химико-термической обработке, синтезированы тройные соединения, входящие в общую химическую группу  $A^I C^{VI} - B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$ . Индексы составов фаз тройных соединений в этой формуле относятся к ряду чисел  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что синтезированные объемные монокристаллы ( $\text{Cu:In:Te} = 7.18:35.31:57.51 \text{ ат\%}$ ) согласуются с составом исходных навесок ( $\text{Cu:In:Te} = 7.14:35.72:57 \text{ ат\%}$ ). Кристаллографические параметры тетрагональных решеток выращенных монокристаллов со структурой халькопирита состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  равны  $a = 6.162$  и  $c = 12.29 \text{ \AA}$ .

В работах [5,6] для различных соединений систем  $\text{Cu(Ag)-In-Te}$  типа  $2:4:7$  и  $1:5:8$  со структурой халькопирита установлены условия получения нанокристаллов и определены значения их оптических запрещенных зон.

## 2. Экспериментальные методы

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению температурно-временных зависимостей ФП

в результате кристаллизации нанотолщинных аморфных пленок состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных сублимацией двойных соединений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в вакууме с остаточным давлением  $\sim 10^{-4}$  Па, а также нанесенных испарением компонентов системы  $\text{Cu-In-Te}$  высшей очистки, взятых в соотношениях 1:5:8. С целью получения и исследования кинетики кристаллизации аморфных пленок состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  производилось одновременное термическое испарение двойных соединений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па в обычных условиях и в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью  $500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  из вольфрамовых спиралеобразных конически навитых спиралей. Тонкие пленки  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , расчетная толщина которых составляла  $\sim 250 \text{ \AA}$ , были получены путем сублимации указанных выше синтезированных двойных соединений на предварительно охлажденных до  $203 \text{ К}$  подложках  $\text{NaCl}$ .

Изучение кинетики какого-либо процесса, т.е. установление соотношения между долей претерпевающего изменения вследствие ФП и временем превращения  $t$  определяет кинетику любых физических и химических процессов. Так как электрические поля, постоянные и переменные, оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации, нами исследована также кинетика кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , конденсированных в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью  $500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Постоянное электрическое поле создавалось между двумя параллельными медными пластинами. На поверхности отрицательно заряженной нижней пластины располагались подложки — свежие сколы  $\text{NaCl}$ . В верхней пластине имелись два отверстия диаметрами  $5 \text{ мм}$ , через которые молекулярные пучки проходили и достигали поверхности подложек. Температура подложек составляла  $203 \text{ К}$ . Скорость осаждения была  $20 \text{ \AA}/\text{с}$ . Установление кинетических параметров ФП сопряжено с определенной сложностью, так как зачастую неизвестен механизм образования центров при кристаллизации аморфных веществ и дальнейшего их роста, сведения о которых можно получить лишь изучением температурно-временных зависимостей ФП. Для установления зависимости между объемом, претерпевающим ФП, и временем превращения следует найти значения двух взаимосвязанных параметров: скорость зародышеобразования ( $v_n$ ) и дальнейшего их роста ( $v_{gr}$ ). Общее аналитическое уравнение, содержащее в себе решение и описывающее кинетические процессы ФП, приведено в работах [7,8]:

$$V_t = V_0[1 - \exp(-kt^m)]. \quad (1)$$

Данное выражение описывает кинетику ФП, протекающего с возникновением зародышей новой фазы с учетом статистического характера перекрытия растущих центров. В формуле (1)  $k$  является константой скорости реакции, равной  $\frac{1}{3} \pi v_n v_{gr}^3$ , величина  $m$  зависит от мерности роста и различна для возможных типов ФП.

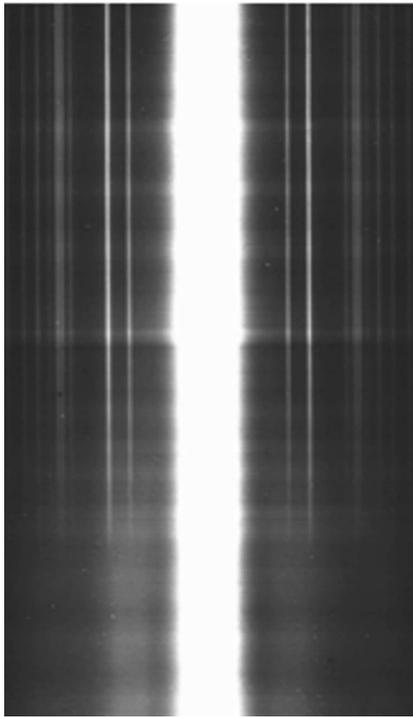
В работах [9,10] показано, что закономерности и кинетические параметры ФП могут быть установлены, минуя громоздкий количественный анализ процессов превращения, путем молекулярно-кинетического рассмотрения кристаллизации аморфных веществ согласно формуле (1). Для непрерывного во времени наблюдения за ходом процесса превращения известны приведенные в работах [11,12] способы, с помощью которых в процессе нагрева образца регистрируются изменения интенсивностей дифракционных рефлексов, у которых изменяются угловые положения в процессе ФП. Смещения дифракционных пиков измеряются счетчиком с щелевой апертурой. Погрешности в определении изменений интенсивностей дифракционных пиков при этом могут достигать  $\sim 15\%$ .

Методом, разработанным в работе [13], удастся получить непрерывные электронографические снимки, по точности и резкости дифракционного поля не уступающие дискретным электронограммам, фиксирующиеся на фотопластинках. Сущность метода кинематической электронографии как физического метода заключается в фиксации дифракционной картины на равномерно движущуюся фотопластинку, равномерное движение которой достигается редуцированным электродвигателем. Дифракционная картина от поликристалла получается с помощью щели, расположенной вдоль горизонтального радиуса дифракционных концентрических колец. В этом случае образуется узкая полоса, которая превращает дифракционную картину в параллельные линии, симметричные относительно электронного пучка. Кинематические съемки нами проводились со скоростью  $1/3, 1/2, 1/6$  и  $1/10 \text{ мм}/\text{с}$ . Термическая обработка пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  толщиной  $250 \text{ \AA}$  производилась с помощью танталовой ленты с несколькими отверстиями диаметром  $0.1-0.5 \text{ мм}$ . Исследуемые пленки нагревались непосредственно в колонне электронографа марки ЭМР-102. Градуировка этих специальных печек, состоящих из танталовых лент размером  $25 \times 1.5 \times 0.07-0.1 \text{ мм}$ , производилась с использованием медно-константовой или хромель-алюмелевой термопары, а также по точкам плавления  $\text{In}, \text{Sn}, \text{Pb}$ . Эксперименты по получению аморфных пленок состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , пригодных для исследования, были аналогичны экспериментам, проведенным в работах [14,15].

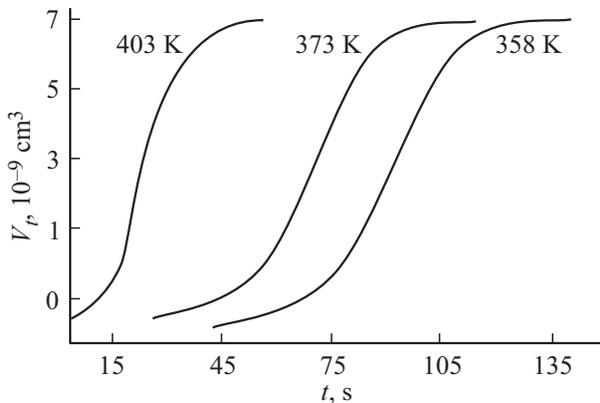
### 3. Результаты и обсуждение

С нагревом аморфные пленки  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  со значениями  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 1.66, 3.20$  и  $4.91 \text{ \AA}^{-1}$ , соответствующими диффузным линиям на кинематических электронограммах (рис. 1), при сравнительно небольших температурах переходят в кристаллическое состояние.

Были определены интенсивности дифракционных линий с индексами (210), (301) и (420), которые имели лучшие разрешения, а следовательно, были наиболее удобны для измерений интенсивностей. От значений интенсивностей дифракционных отражений кристаллического  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  к соответствующим значениям объема



**Рис. 1.** Кинематическая электронограмма от аморфного  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , претерпевающего ФП при 403 К.



**Рис. 2.** Кинетические кривые кристаллизации аморфного  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .

$V_t$  переходили по методике, приведенной в работе [16]. Как видно из изотерм кристаллизации аморфных пленок, построенных для температур 350, 373 и 403 К (рис. 2), с увеличением температуры наклон кривых резко возрастает, что указывает на быстрое увеличение скорости кристаллизации с повышением температуры отжига пленок.

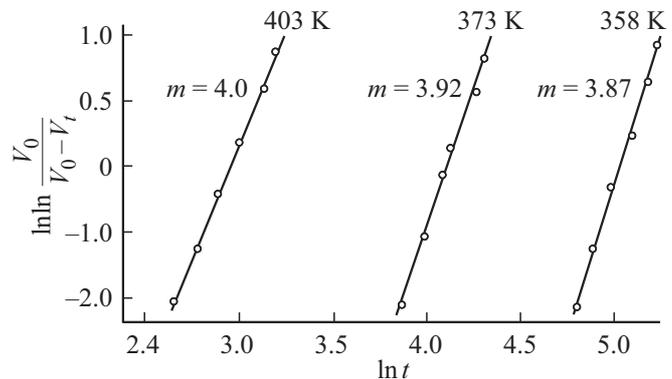
Для сопоставления экспериментальных изотерм с аналитическим выражением кинетики кристаллизации были построены зависимости  $\ln \ln V_0 / (V_0 - V_t)$  от  $\ln t$  (рис. 3). Для всех температур получаются почти параллельные линии, которые указывают на то, что экспериментальные изотермы можно описывать выражением (1). Из наклона

прямых к оси абсцисс установлено значение показателя  $m$  в выражении (1), равное  $\sim 4$ . Это значение  $m$  указывает на то, что в случае кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  толщиной  $\sim 250 \text{ \AA}$  так же, как и в случае  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  [14], имеет место трехмерный рост кристалликов. Значения  $\ln k$ , установленные с помощью графика зависимости  $\ln \ln V_0 / (V_0 - V_t)$  от  $\ln t$ , следующие: при 358 К  $\ln k = -33.7$ , при 373 К  $\ln k = -23.2$  и при 403 К  $\ln k = -12.9$ . Из графика зависимости  $\ln k$  от обратной температуры (рис. 4), построенного на основе указанных выше данных, видно, что экспериментальные точки лежат на одной прямой.

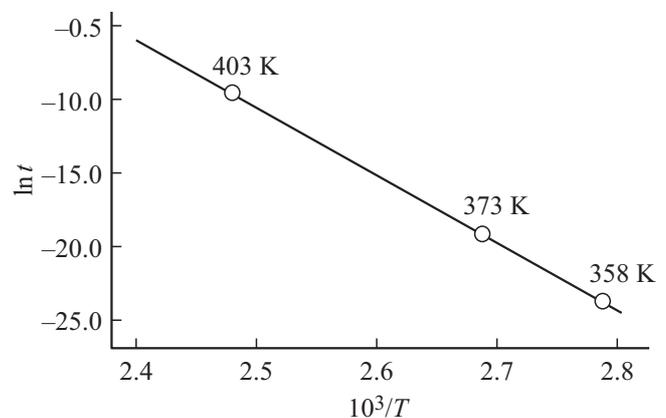
Линейная зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  объясняется тем, что в исследуемой области температур скорость зародышеобразования  $v_n$  и скорость роста кристаллика  $v_{gr}$  могут быть описаны выражением типа Аррениуса. Представляя  $v_n$  и  $v_{gr}$  в уравнение типа Аррениуса и логарифмируя  $k$ , получим

$$\ln k = c - \frac{U_n + 3U_{gr}}{RT}, \quad (2)$$

здесь  $c$  — некоторая постоянная, не зависящая от температуры,  $U_n$  и  $U_{gr}$  — энергии активации зародышеобразования и роста кристалликов соответственно,



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln \ln V_0 / (V_0 - V_t)$  от  $\ln t$  для кристаллизации аморфного  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .



**Рис. 4.** Зависимость  $\ln k$  от обратной температуры для кристаллизации аморфного  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .

Значения энергий активаций кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных в условиях воздействия электрического поля и вне его

Напряженность электрического поля	$m$	$U_{tot}$ , ккал/моль	$U_n$ , ккал/моль	$U_{gr}$ , ккал/моль
$E = 500 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$	4	55.8	33.5	7.4
$E = 0$	4	32.8	12.6	6.7

$R$  — универсальная газовая постоянная. Значение суммы  $U_n + 3U_{gr}$ , установленное по наклону прямой, приведенной на рис. 4 к оси абсцисс, равно 32.8 ккал/моль. Энергия активации зародышеобразования  $U_n$ , вычисленная по наклону прямой зависимости  $1/\tau$  от  $\ln t$  (где  $\tau$  — инкубационное время, т.е. экспериментально наблюдаемое время начала кристаллизации), равна 12.6 ккал/моль.  $U_{gr}$ , определенная из соотношения  $U_{gr} = (U_{tot} - U_n)/3$ , оказалась равной 6.7 ккал/моль.

Исследование кинетики кристаллизации аморфных пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных при воздействии поля, проводилось аналогично исследованию пленок, полученных в обычных условиях. Изотермические кинематические электронограммы были получены при температурах 358, 373 и 403 К. Из графика зависимости  $\ln \ln V_0/(V_0 - V_t)$  от  $\ln t$ , построенного на основе кинетических кривых кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  для вышеуказанных температур, для чего определялись интенсивности дифракционных линий с индексами, указанными выше для закристаллизованных пленок, полученных в обычных условиях, была определена мерность роста кристалликов  $m = 4$ . Суммарная энергия активации процесса кристаллизации равна:  $U_{tot} = U_n + 3U_{gr} = 55.8$  ккал/моль. Величины энергий активаций зародышеобразования ( $U_n$ ) и роста ( $U_{gr}$ ), установленные аналогично случаю отсутствия поля, равны 33.5 и 7.4 ккал/моль соответственно. Из экспериментальных данных, полученных в результате выполненных электронографических исследований, видно, что в обоих случаях наблюдается трехмерный рост кристалликов. Значения энергий активации кристаллизации для пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных под воздействием электрического поля, несколько больше соответствующих величин для пленок, сублимированных вне поля. Для сравнения найденные значения кинетических параметров кристаллизации приведены в таблице.

Таким образом, установлено, что при конденсации пленок системы  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  под воздействием электрического поля образующиеся аморфные пленки состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  формируются в более устойчивом состоянии. Степень деформированности цепочек молекул уменьшается и, как следствие, уменьшается степень разрыва цепочек молекул на короткие фрагменты, что в свою очередь приводит к уменьшению их подвижности при последующей термообработке, в результате чего увеличиваются значения энергий активаций кристаллизации  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .

## 4. Заключение

Кинетика кристаллизации аморфных пленок состава  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных вакуумным препарированием синтезированных двойных соединений  $\text{Cu}_2\text{Te}$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , а также испарением компонентов системы  $\text{Cu}-\text{In}-\text{Te}$ , взятых в соотношениях 1:5:8, сублимированных из отдельных источников, подчиняется закономерностям, установленным Аврами-Колмогоровым. Для аморфных пленок, образующихся в условиях осаждения молекулярных пучков в электрическом поле, значения энергий активаций кристаллизации получаются завышенными по сравнению с соответствующими значениями для тонких слоев, полученных вне поля. В условиях осаждения молекулярных пучков в электрическом поле, так же, как и в пленках  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  [17], скрепляющие структуру связи укорачиваются — меняются расстояния в ближайшем окружении атомов в пленках  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ . Независимо от способа и условий формирования пленок  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ , полученных в обычных условиях и реконструированных под воздействием внешнего электрического поля, происходит трехмерный рост кристалликов.

### 4.1. Благодарности

Я выражаю свою благодарность докт. физ.-мат. наук, проф. Д.И. Исмаилову за помощь, оказанную мне при проведении экспериментов и расчетов, а также за полезные дискуссии и советы при оформлении данной статьи.

### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] N. Frangis, G. van Tendeloo, C. Manolikas, J. van Landuyt, S. Amelinckx. *J. Solid State Chem.*, **61** (3), 369 (1986).
- [2] C. Rincón, S.M. Wasim, G. Marin, E. Hernández, J.M. Delgado, J. Galibert. *J. Appl. Phys.*, **88**, 3439 (2000).
- [3] C. Rincón, S.M. Wasim, R. Márquez, I.A.N. Rojas, G. Marin, E. Hernández, J. Galibert. *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (4), 581 (2002).
- [4] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Е.И. Териуков, А.М. Ковальчук. *ФТП*, **45** (5), 617 (2011).
- [5] O. Yarema, M. Yarema, W.M.M. Lin, V. Wood. *Chem. Commun.*, **52**, 10878 (2016).
- [6] D. Ni, L.T. Nguyen, E.S. Feverston, R. Zhong, R.J. Cava. *J. Solid State Chem.*, **292**, 121752 (2020).
- [7] А.Н. Колмогоров. *Изв. АН СССР. Сер. мат.*, **3**, 355 (1937).
- [8] М. Аврами. *J. Chem. Phys.*, **7** (12), 1103 (1939).
- [9] Н.Н. Сирота. *Состояние и проблемы теории кристаллизации. Кристаллизация и фазовые переходы* (Минск, Изд-во АН БССР, 1962) с. 11.
- [10] В.З. Беленкий. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М., Наука, 1980) с. 186.
- [11] Д.М. Хейкер. *Рентгеновская дифрактометрия* (М., Наука, 1963) с. 272.

- [12] Я.С. Уманский. *Рентгенография металлов и полупроводников* (М., Наука, 1969) с. 379.
- [13] Г.А. Эфендиев, Р.Б. Шафизаде. ПТЭ, **1**, 142 (1963).
- [14] Г.Е. Дашдамирова, Э.Б. Аскеров, Д.И. Исмаилов. ФТП, **56** (3), 297 (2022).
- [15] Г.Е. Дашдамирова, Э.Б. Аскеров, Д.И. Исмаилов. ФТП, **56** (5), 447 (2022).
- [16] Б.К. Вайнштейн. *Структурная электронография* (М., АН ССР, 1956).
- [17] А.Ч. Мамедова, Н.К. Керимова, Д.И. Исмаилов, С.М. Багирова, А.М. Нуриева. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **2**, 62 (2016).

Редактор А.Н. Смирнов

## **Electron Diffraction Study of the Temperature — Time Dependences of Crystallization of Nano thick amorphous $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ Films Sublimated Under Normal Conditions and under the Action of an External Electric Field**

*G.E. Dashdamirova*

Institute of Physics, National Academy  
of Sciences of Azerbaijan,  
AZ1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Kinematic electron diffraction was used to study the crystallization processes of amorphous  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  films obtained under normal conditions and under the influence of an external electric field with a strength of  $500 \text{ V} \cdot \text{sm}^{-1}$ . Isothermal curves of phase transitions are examined and the kinetic parameters of phase transformations are determined: the dimensions of crystal growth and of activation energies are established. It is shown that during the crystallization of amorphous  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  films, the rates of nucleation and their further growth follow the Arrhenius relations.